

Kaplı Kalsit Üretimi ve Ürün Özellikleri

Coated Calcite Production and Product Features

Metin Uçurum^{1*}

¹Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, 51240, NİĞDE

*Sorumlu Yazar:cevher@nigde.edu.tr

Özet

Ülkemiz endüstriyel mineraller açısından oldukça zengin olup bunlardan kalsit, dolgu maddesi olarak ve ürünlere çeşitli özellikler kazandırılması amacı ile endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Özellikle kâğıt, plastik, kauçuk ve boya sanayinde kullanılan bu mineralin bazı fiziksel ve fiziko-kimyasal özelliklerde olması istenmektedir. Bu özelliklerin başında mikronize boyutlara öğütülmüş olması, hidrofob (su sevmez) yapıda ve yüksek beyazlık derecesine sahip olması gelmektedir. Kalsit mineralinin doğal hidrofil (su sever) yapıda olması nedeni ile ince ve çok ince boyutlara öğütüldükten sonra plastik gibi bazı sanayi dallarında doğrudan kullanılması çoğunlukla söz konusu olmamaktadır. Bu nedenle, mikronize kalsit ürünlerinin bir yüzey modifikasyonu (kaplama) prosesi ile hidrofob hale getirilmeleri teknik bir zorunluluk haline gelmiştir. Günümüzde kaplama işlemleri, mikronize kalsit tesisleri için ürün iyileştirme ve geliştirme noktasında önemli bir çalışma alanı olmuştur. Bu makalede, mikronize kalsit üretimi ve kaplanmasında öne çıkan prosesler ile kaplı kalsit ürünleri üzerinde gerçekleştirilen bazı test ve analizler hakkında bilgi verilecektir.

Anahtar kelimeler: Kalsit, kaplama, mikronize öğütme.

Abstract

Our country has got important quantity of industrial minerals and calcite is one of them and is used as filler in the industries such as plastics, rubber, and paint, to gain a variety of features to products. In order to use calcite as filler, some specific physical and physicochemical properties are required. It should be milled to micronized size and have a hydrophobic property and a high degree of whiteness. Due to the hydrophilic nature of calcite, after grinding fine and very fine sizes, product of micronized calcite usually could not be used directly such as plastic industries. Therefore, hydrophilic micronized calcite products should be made hydrophobic with a surface modification (coating) process which is a technical requirement. For this reason today, the coating process has become an important study in terms of the product development and improvement for micronized calcite facilities. In this article, micronized calcite production, coating and information for some tests and analyzes for coated calcite are given.

Key words: Calcite, Coating, micronized grinding.

1. Giriş

Kalsit, çeşitli şekillerde kristal halde bulunan camsı parlaklıkta, renksiz, sertliği Moh's skalasına göre 3, yoğunluğu ise 2,6-2,7 g/cm³ civarında olan bir endüstriyel mineraldir. Kalsit, mikronize boyutlarda öğütüldükten sonra boya, kâğıt, plastik vb. birçok sektörde kazandırdığı özellikler nedeniyle mümkün olduğu kadar fazla kullanılan ucuz bir dolgu maddesidir. Kalsit, sanayi toplumlarında kendi ülkelerinden ya da ithalat yoluyla elde edilip ürünlere katılmaktadır ve ne kadar çok tüketilirse sanayinin o kadar gelişmiş olduğunun bir göstergesidir. Türkiye kalsitleri, kalitesi ve rezervleri bakımından çok iyi olup bilinen rezervlerin toplamı yüz milyonlarca ton ile ifade edilebilmektedir. Bunların dikkat çeken en önemli özellikleri, yüksek CaCO₃ yüzdesi, safsızlıklardan silis ve demir oranının çok düşük olması ve yüksek beyazlık derecelerine sahip olmalarıdır. Türkiye'nin en beyaz oluşumlarını ise Niğde bölgesinin kalsit rezervleri teşkil etmektedir. Mikronize kalsitte hemen hemen her türlü ürünün ülkemizde yüksek kalitede üretilebilir olması özellikle yukarıda anılan sanayi dalları için çok önemli bir rekabet avantajı sağlamaktadır (DPT, 2001).

Kalsit, temel birçok sanayinin ana girdisi olup titanyum dioksit gibi çok pahalı pigmentlerin daha az kullanılmasını sağladığı için gerek ekonomik gerekse çevre sağlığı açısından kullanımı yaygın bir maddedir. Boya sektöründe beyazlatıcı olarak kullanılan kalsit, daha çok 1–40 mikron boyutları arasında kuru öğütülmüş olarak kullanılmaktadır (MEGEP, 2009). Mikronize kalsit ürünleri kâğıt endüstrisinde dolgu ve kaplama maddesi olarak kullanılır. Böylece yüzey sertlenir, düzlenir ve renk düzgünlüğü elde edilir (Şahin, 1999). Kalsit, polimerik kompozit malzemelerde dolgu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanmak maliyeti önemli ölçüde azaltmakta ve çoğu durumlarda kompozit malzemenin fiziksel özelliklerini iyileştirmektedir (Özdemir ve Özdemir, 2013).

Doğal kalsiyum karbonat kaplı ve kapsız halleri ile plastik endüstrisindeki en önemli minerallerdendir. Ağır metalleri içermemesi ve yüksek kimyasal saflığa sahip olması özelliği ile polimer yaşlanmasına sebep olacak herhangi bir katalitik etkiyi ortadan kaldırması, yüksek beyazlık derecesi ile pahalı beyaz pigmentlerden tasarruf sağlaması, düşük refraktif indeks, pastel ve beyaz tonları mümkün kılması, CaCO₃'ün şekli, düşük sertliği, düşük yüzey sürtünmesi etkisi ile makinelerin aşınmasını minimize etmesi, kokusuz tatsız ve non-toksit özelliği ile gıdaya uygun olması, kullanılan kalsitin tane boyutuna bağlı olarak ürünlerin darbe mukavemetini artırması, stabiliteyi ve yaşlanmaya karşı dayanımı iyileştirmesi ve nihai malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirilmesi önemli avantajlarından sayılmaktadır (Gema, 2009).

Bu çalışmada; mikronize kalsit üretimi ve kalsitin yüzey modifikasyonunda (kaplanmasında) öne çıkan proseslerden (pimli ve raymond değirmen) bahsedildikten sonra kaplı kalsit ürünleri üzerinde gerçekleştirilen test ve analizlerden; tane irilik dağılımı, toplam yüzey alanı, beyazlık analizi, aktive oranı, kaplama oranı, yığın yoğunluğu, dop ve keten yağ emme hakkında bilgi verilecektir.

2. Mikronize Kalsit Üretimi ve Kaplama Teknolojileri

Endüstriyel ölçekte kalsitin mikronize boyutlarda öğütülmesinde iki temel öğütme teknolojisi kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi kuru olarak çalıştırılan konvansiyonel bilyeli değirmenler ikincisi ise karıştırılmalı bilyeli değirmenlerdir (stirred mill). Söz konusu değirmenler havalı bir seperatörle kapalı devre çalıştırılarak ince/çok ince boyutlarda kalsit ürünleri üretilmektedir. Alınan ürünler farklı sanayi dallarına direkt kullanılabilirdiği gibi özellikle karıştırılmalı bilyeli değirmen ürünleri bir yüzey modifikasyonu (kaplama) işlemi sonrasında pazarlanabilmektedir.

Kalsitin mikronize boyutlara öğütülmesinde konvansiyonel bilyeli değirmenler özellikle ülkemizde çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bunun en önemli sebepleri teknolojinin bilinmesi nedeniyle yerli üretiminin yapılabilmesi ve yüksek kapasiteye sahip olmalarıdır. Öğütme prosesleri genel manada yüksek enerji gerektiren bir proses olmakla birlikte kalsitin mikronize boyutlara ($d_{50}=3-5$ mikron) öğütülmesinde bu sarfiyat daha üst seviyelerde seyredilmektedir. Bunun temel nedenleri, ince ve çok ince boyutlara öğütmeye konvansiyonel bilyeli değirmenlerin çok uygun olmaması ile birlikte değirmenlerin tecrübe esaslı çalıştırılıyor olması ve çok ince boyutlarda seperasyon verimlerinin düşük olması sayılabilmektedir.

Son yıllarda karıştırmalı bilyeli değirmenlerin çeşitli sanayi kollarındaki kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Madencilik sektöründe ise ince öğütmeye olan ihtiyacın artmasına ve ekipman boyutlarının büyümesine paralel olarak karıştırmalı bilyeli değirmenler tesislerde kullanılan geleneksel boyut küçültme ekipmanlarına bir alternatif oluşturmaktadırlar. Gelişen teknoloji ile birlikte plastik, seramik, boya, gıda ve kozmetik gibi farklı endüstri kollarında ince (<100 um), çok ince (<10 um) veya süper ince (<1 um) olarak adlandırılan boyutlardaki malzemeye olan ihtiyaç giderek artmaktadır (Dikmen ve Ergün, 2004). Karıştırmalı bilyeli değirmenler yatay ve dikey olmak üzere iki tipe sahip olup yaş veya kuru ortamda çalıştırılabilmektedirler. Kalsitin mikronize öğütülmesinde özellikle ülkemizde kuru ortamda öğütme yapan dik karıştırmalı bilyeli değirmenler tercih edilmektedir.

Mikronize kalsit öğütme tesislerinde gerek yatay değirmen gerekse karıştırmalı değirmen de öğütülen kalsitin sınıflandırılması değirmenlerle kapalı devre çalıştırılan mekanik bir seperatör ile sağlanmaktadır. Bu sistem genellikle siklonlu veya siklonsuz bir yapıya sahip olup siklonlu yapıda ana fanın ayırıcıdan yüksek hızda çektiği ince ürünü durdurmak ve stoklamak için siklon ve jet-filtrenin birlikte kullanıldığı sistemlerdir. Nispeten kaba ürün eldesi için daha uygundur, çünkü siklonlar belli tane boyutlarının altında ürünü durduramamaktadır. Siklonun durduramadığı ince ürün filtre tarafından yakalanıp çöktürülür. Bundan dolayı bu tür sistemlerde siklondan elde edilen malzeme nispeten daha kaba; filtreden elde edilen malzeme nispeten daha incedir. Özellikle bu tip bir ürün istenmiyorsa her iki ürün tek siloya beslenerek karıştırılır. Siklonlu hatların en önemli avantajı, daha küçük bir jet filtreye ihtiyaç duymalarıdır. Bu şekilde ilk yatırım maliyeti düşeceği gibi filtrenin harcayacağı basınçlı hava miktarı da oldukça azalmaktadır. Önemli dezavantajı ise siklonun ortaya çıkardığı ek basınç kaybının ayırıcı verimini düşürmesidir (Toraman ve Sönmez, 2012).

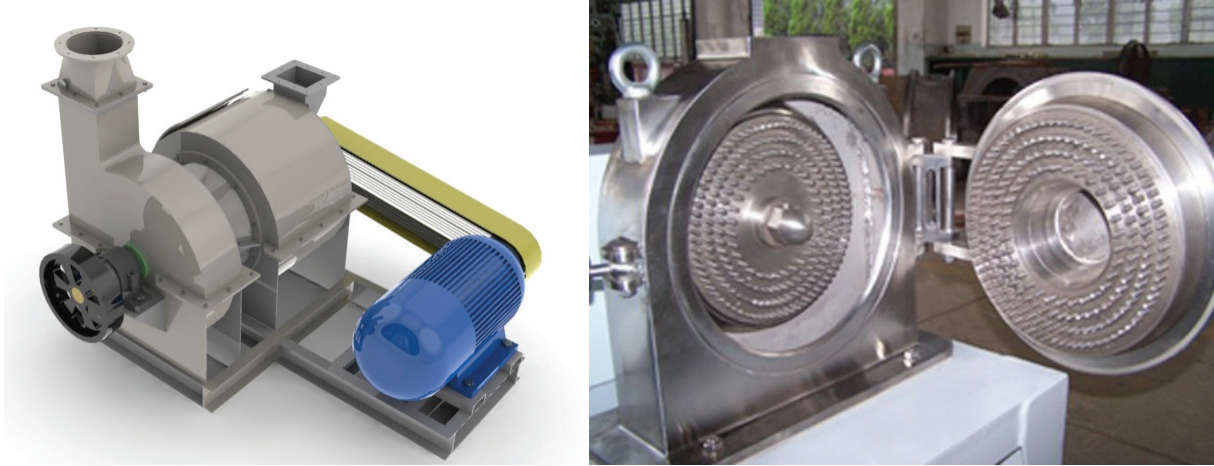
Mikronize kalsit üretim tesislerinde anahtar proseslerden birisi yüzey modifikasyonu yani kaplama işlemleridir (Hao ve ark., 2007). Yani kalsitte ürün iyileştirme ve geliştirme çalışmalarının ana konularından birisini de kalsitin hidrofob yapısının bir yüzey modifikasyonu prosesi ile hidrofob hale getirilmesi oluşturmaktadır.

Ürün maliyetlerinin düşürülmesinin en yaygın yollarından biri olan mineral kullanımı doğal olarak bazı sorunları beraberinde getirmiştir. Organik malzeme olan polimerler ile inorganik olan mineraller arasında yüzey gerilimi farkı bulunmaktadır. Bu nedenle daha iyi fiziksel değerler elde edebilmek için minerallerin kaplanması (yüzey modifikasyonu) yoluna gidilmiştir. Kaplı kalsit, hidrofobik yapısı, düşük yüzey enerjisi, kolay dispersiyon ve yüksek homojenizasyon ve daha parlak ve düzgün yüzey oluşumu sağlaması ve makine aşınması ile verimini artırmasını sağlamaktadır (Gema, 2009).

Günümüzde kalsitin kaplanmasında pimli değirmenler, reymond değirmenler ve ısıtmalı-

kariştirmalı makineler gibi konvansiyonel yüzey modifikasyon teknolojileri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Raymond değirmende (Şekil 1a) kaplama işlemi, kalsitin ve stearik asidin $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ belirli oranlarda (ortalama %1) kariştırılarak direk değirmene beslenmesi sureti ile sürtünme enerjisinden faydalanılarak gerçekleştirilmektedir. Isıtmalı-kariştirmalı makinelerde kaplama işlemi ise ısı ceketli kazanlarda kalsit+stearik asit (ortalama %1) karişımının belirli sürelerde ve hızlarda kariştırılarak genellikle kesikli olarak yapılmaktadır. Her iki prosesin en önemli dezavantajı kapasite düşüklüğü ve üniform ürün eldesin de yaşanan sıkıntılardır.

Kalsitin yüzey modifikasyonu (kaplaması) Dünyada ve ülkemizde en yaygın olarak stearik asit ergitme-besleme, mikronize kalsit besleme ve pimli değirmen olmak üzere üç ana üniteden oluşan pimli değirmenlerde gerçekleştirilmektedir. Pimli değirmen ile kalsit kaplama prosesinde öncelikle granül formdaki stearik asit ısı ceketli bir tankta 110-120 °C'de ergitilmektedir. Stearik asidin ergime sıcaklığının yaklaşık 70 °C olmasına karşın bu sıcaklıklarda ergitme yapılmasının temel nedeni viskozitenin düşürülmesidir. Buradan ısı korularak pimli değirmen girişine kadar taşınan ergimiş stearik asit ile mikronize kalsit pulverize olarak pimli değirmene beslenmektedir. Kalsit kaplama işlemlerinde kullanılan pimli değirmene ait bir görüntü Şekil 1b'de verilmiştir. Elde edilen kaplı kalsit ürünleri pimli değirmenin alt çıkışından alınarak silolara beslenmektedir. Bu proseste ortalama %0,8-1 (8-10 kg/ton) civarında stearik asit kullanılarak kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Kullanılan stearik asit miktarı kaplama işlemine tabi tutulan kalsitin boyut dağılımı ile ilgili bir orandır. Zira ince boyutlara inildikçe toplam yüzey alanındaki artış nedeni ile kullanılan reaktif miktarında artışlar doğal olarak kendini göstermektedir.



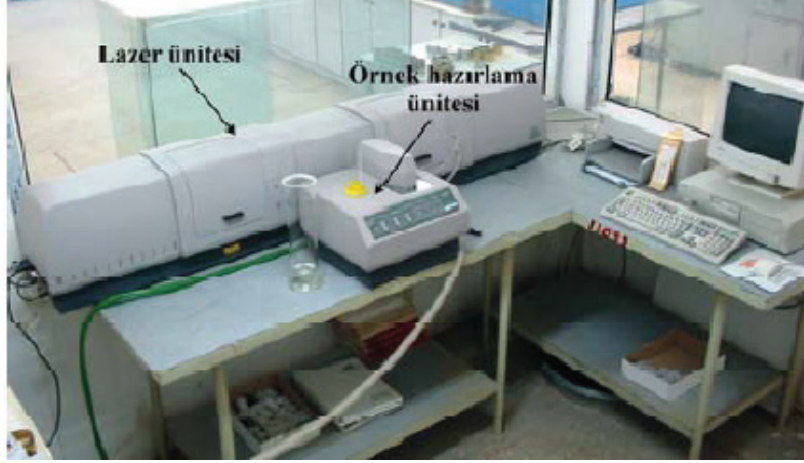
Şekil 1. a-Mikronize kalsit kaplamada kullanılan Raymond Değirmen (www.egeaymakina.com) ve b-pimli değirmenden (www.topmachinebiz.com) birer görünüş

3. Kaplı Kalsit Ürünleri Üzerinde Gerçekleştirilen Bazı Test ve Analizler

3.1 Tane İrilik Dağılımı

Tane boyu analizleri genellikle 38 mikrona kadar olan iri boylarda standart laboratuvar elekleri kullanılarak yapılmaktadır. Bunun nedeni yöntemin çok basit ve az masraflı oluşu, ayrıca malzemenin fraksiyonlarına rahatlıkla ayrılabilmesidir. Tane boyu analizinde esas problem standart laboratuvar elekleri ile inilemeyecek boyutların analizinin, mevcut yöntemlerden hangisi ile yapılacağıdır. Var olan yöntemler kendi içerisinde tekrarlanabilir sonuçlar vermesine rağmen, birbirleri arasında farklılıklar olmaktadır. Ayrıca, farklı yöntemlerin kullandığı fiziksel temelden kaynaklanan avantaj ve dezavantajlar da bulunmaktadır (Saklar ve ark., 2000). İnce tane ölçüm teknikleri içinde son yıllarda en fazla kullanılan yöntem lazer kırınım yöntemidir. Bu kapsamda günümüzde mikronize kalsitte en çok kullanılan bu teknolojiyi esas alan cihazlardır (Şekil 2). İnce tane ölçüm teknikleri içinde

son yıllarda en fazla kullanılan bu yöntemin diğer yöntemlere kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar; 0,1 ile 2000 μm aralığındaki taneler ölçülebilir, son derece hızlı olup bu yöntemle bir örneğin analizi yaklaşık 10-15 dakikada tamamlanabilir, 0,1-0,5 g arasında değişen çok az bir örnek yeterlidir, istenildiği takdirde aynı örneğin analizini birkaç dakika içinde tekrarlamak mümkündür ve lazer kırınım cihazı bilgisayarla kontrol edilen elektronik bir cihaz olduğundan, deney sonuçlarını bilgisayar ortamında saklamak ve depolamak mümkündür (Özer ve Orhan, 2007).



Şekil 2. Lazerli tane boyutu ölçüm cihazı (Özer ve Orhan, 2007)

Lazer kırınım yöntemiyle tane iriliği dağılımının hesaplanması için Fraunhofer ve Mie kuramı olmak üzere iki farklı optik kuram bulunmaktadır. Fraunhofer kuramında, bütün tanelerin, ışınların dalga boyundan çok daha büyük olduğu ($d \gg \lambda$) ve ışık geçirmeyen iki boyutlu dairesel halka şeklinde oldukları kabul edilmektedir. Mie kuramında ise, bütün tanelerin şeffaf ve küre şeklinde olduğu ve tanelerle içinde buldukları ortamın saptırma indisleri arasındaki farkın küçük olduğu kabul edilmektedir (Hesseman, 2002). Her iki kuram arasındaki farklardan birisi de, Mie kuramında, ölçülecek malzemenin ve ölçüm sırasında içinde bulunduğu ortamın saptırma indislerinin ve ışın emme katsayılarının bilinmesi gerekirken, Fraunhofer kuramında bunlara gerek duyulmasıdır (Murray, 2002). Malgır, 2011'de mikronize kalsit ürünleri üzerinde gerçekleştirdiği çalışmada Mie ve Fraunhofer kuramlarına göre yapılan ölçümlerde ince boyutlara gidildikçe farklı sonuçların alındığını ve ölçüm yapılacak numune irileştikçe her iki kuramın değerlerinin birbirine yaklaştığı sonucuna ulaşmıştır. Bu nedenle, mikronize kalsit ürünlerinin tane irilik dağılımı günümüzde hemen hemen hepsi lazer kırınım yöntemini esas alan cihazlar kullanılarak yapılmakta olduğundan ölçümlerin Mie kuramı esas alınarak yapılmasının daha sağlıklı olacağı görülmektedir.

Kaplı kalsitin tane iriliğinin belirlenmesi söz konusu ölçüm cihazlarının yaş versiyonlarında direkt olarak yapılması mümkün değildir. Çünkü kaplı kalsitin yüzey enerjisinin çok düşük olması nedeni ile suda batmazlar ve dolayısı ile disperse olmazlar bu nedenle ölçümlerde kullanılacak suyun yüzey geriliminin düşürülmesi amacı ile bazı yüzey aktif maddelerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Sanayide, öğütme sonrası havalı bir seperatör ile sınıflandırılmış mikronize kalsit ürünleri çok genel olarak d_{50} bazında 1-100 μm arasında değişebilmektedir. Ancak bunlardan kaplamaya tabi tutulan ürün grubu ise daha çok $d_{50}=1-10$ μm arasında olan çok ince ürünlerdir. Kaplama işleme tabi tutulan bu mikronize kalsit ürünlerinin tane irilik dağılımında büyük değişikliklerin olması istenmez. Çünkü bu durum ürünün tekrar sınıflandırmasını dolayısı ile maliyet artışını ve kapasite düşüklüğüne neden olmaktadır. Ancak ideal şartlarda çalıştırmalarda bile, özel-

likle pimli ve raymond değirmenlerde kaplama işlemi sonrası ürünlerin boyut dağılımında çok küçük değişikliklerin olması söz konusu olabilmektedir. Burada önemli olan husus, kaplanan ürünün tane irilik dağılım karakterizasyonunu bozacak bir öğünmemenin meydana gelmemesi ve kullanıcılar tarafından ürünün kabul görmesi genel bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Zira kaplı kalsit kullanıcı sektörlerinin hiç biri için herhangi bir standart geliştirilmiş değildir.

3.2 Toplam Yüzey Alanı

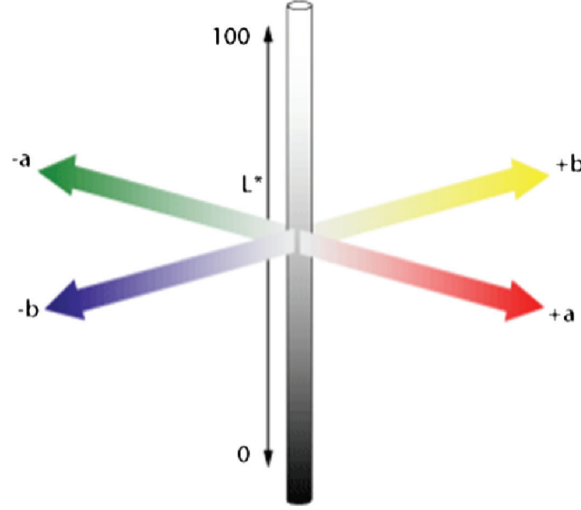
Kırma ve öğütme gibi boyut küçültme işlemleri sonucunda elde edilen bir ürünün belli ağırlığı ve hacmindeki yüzey miktarı olarak ifade edilir (cm^2/g veya m^2/kg olarak ifade edilir). Günümüzde parçalı malzemenin tanımlanmasında tane boyutu, tane şekli, serbestleşme boyutu ve özgül yüzey alanı gibi değişik parametreler kullanılmaktadır. Kimyasal zenginleştirme, flotasyon, kurutma, filtrasyon gibi işlemlerde bir ürünün teknolojik durumunu ifade ederken özgül yüzey alanının bilinmesi onun tane boyutunun bilinmesinden daha önemlidir. Bilimsel çalışmalarda boyut dağılımı özgül yüzey alanı ile birlikte verilmesi tercih edilmektedir. (www.cevher.itu.edu.tr). Özgül yüzey alanı; tane boyu, karakterizasyon ve pürüzlülüğün yararlı bir ölçüsüdür. BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. (www.seramikarastirma.com.tr). Tozların veya gözenekli malzemelerin toplam yüzey alanı ölçümlerinin standardını, düşük sıcaklık gaz adsorb-lama tekniği sağlar. Gaz adsorb-lama yöntemi ile yüzey alanı ölçülmesi temel olarak ölçüm yapılacak numune yüzeyinde gaz moleküllerinin tek tabaka oluşturması için gerekli gaz miktarının ölçülmesine dayanır. Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olması konsantrasyon değişmesine yol açar (Yurtseven ve ark., 1997).

Genel olarak minerallerin tane boyunda incelmeler meydana geldikçe malzemenin toplama yüzey alanında m^2/g bazında artışlar kendini göstermektedir. Bu durum mikronize kalsit ürünleri içinde geçerli olmakla birlikte kaplı kalsit için durum biraz daha farklılık arz etmektedir. Kaplı kalsit minerallerinin en önemli özelliklerinden birisini de bir yağ asidi ile (genellikle stearik asit) kaplandıktan sonra mineralin tane inceliğinde önemli bir değişiklik olmaksızın toplam yüzey alanında artışın meydana gelmesidir. Örneğin d_{50} değeri 2,50 mikron olan bir mikronize kalsit ürününün toplam yüzey alanı $5 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu varsayılırsa bu değer kaplama işleminden sonra ürün boyut dağılımında kayda değer bir değişiklik olmamasına rağmen $6-7 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lara kadar çıkabilmektedir. Özellikle ülkemizdeki mikronize kalsit tesislerinde kalite kontrol amaçlı BET analizleri yapılmamakta olup bu değer Lazer kırınım bazlı cihazlarda boyut dağılımı ölçüm raporlarından elde edilmektedir. Ancak bu sonuçlar gerçek toplam yüzey alan değerleriyle çok büyük farklılıklar göstermekle birlikte sadece fikir edinme amacı doğrultusunda kullanılmaktadırlar.

3.3 Beyazlık Analizi

Günümüzde hemen hemen tüm modern renk ölçümü, renk spesifikasyonu, CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun) sistemine dayanmaktadır. Bu sistem, 1931'de oluşturulmuş olup, buna rağmen temel yapı ve prensiplerde değişiklik yapılmaksızın bu tarihten itibaren yeni eklemeler ve düzeltmeler yapılmıştır. CIE sistemi, renk algılama teorilerinden ziyade deneysel gözlemlere dayanmaktadır. Renk ölçümünde, ışık kaynağı, gözlemci ve yüzey daima göz önünde tutulmalıdır (McDonald's, 1997). X, Y ve Z tristimulus değerleri, rengi sayısal olarak ifade edebilmekle birlikte renk hakkında bilgi vermemektedir. Rengin daha kolaylıkla anlaşılabilir bir tanımını yapmak üzere 1976 yılında CIE, X, Y ve Z tristimulus değerlerinden hesaplanan L^* , a^* ve b^* şeklindeki üç koordinatı bulunan ve CIELab sistemi olarak adlandırılan bir sistemi tanımlamıştır. Bu parametrelerdeki "*" işareti, daha önce geliştirilmiş farklı renk sistemlerindeki benzer formüllerinden CIE formüllerini ayırt edebilmek için kullanılmaktadır (Yeşil, 2010). $\text{CIE}L^*a^*b^*$

renk sisteminde; renklerdeki farklılıklar ve bunların yerleri L^*, a^*, b^* renk koordinatlarına göre tespit edilmektedir. Burada, L^* siyah-beyaz (siyah için $L^*=0$, beyaz için $L^*=100$) ekseninde, a^* kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b^* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Oliver ve ark. 1992; McGuire, 1992). CIEL*a*b* renk alanı Şekil 3’de gösterilmiştir. Bunlarla birlikte, ışıklılık veya reflektans olarak da adlandırılabilen parlaklık değeri de (R_y) beyazlık ölçüm sonuçlarından elde edilebilmektedir.



Şekil 3. CIEL*a*b* renk düzlemi (Sharafudeen, 2012)

Gerek mikronize kalsitte gerekse kaplı kalsitte en önemli kalite parametrelerinin başında beyazlık derecesi gelmektedir. Genel olarak kalsit kaplanmasından sonra beyazlık değerlerinde kısmen düşmeler meydana gelmektedir. Bu durum kaplama proseslerinin kaçınılmaz bir sonuçtur. Meydana gelen renk değişikliğinin daha somut ve bilimsel hale getirilebilmesi için renk bilimcileri tarafından kullanılan “Toplam Renk Değişimi, ΔE ” değerinin mikronize kalsit sektöründe de kullanılması ürün özelliklerinin ortaya konmasında yararlı bir parametre olacaktır. Bu değerın hesaplanmasına ait formül Eşitlik 1’de verilmiştir (Lakatos ve ark., 2005)

$$\Delta E: [(L_f^* - L_i^*)^2 + (a_f^* - a_i^*)^2 + (b_f^* - b_i^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Burada, formül parametreleri mikronize ve kaplı kalsit için yorumlanırsa;

ΔE : Toplam Renk Değişimi

L_i^* : Mikronize kalsit numunesinin değeri; L_f^* : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

a_i^* : Mikronize kalsit numunesinin değeri; a_f^* : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

b_i^* : Mikronize kalsit numunesinin değeri; b_f^* : Kaplanmış kalsit numunesinin değeri

Örneğin kapsız ve kaplı kalsit renk parametreleri ($L^* - a^* - b^*$) sırası ile 98,70-0,03-1,06 ve 97,90-0,05-1,15 olan bir ürünün toplam renk farkı $\Delta E=0,81$ olarak bulunur. Bu değerın 1’ altında olması, “çok küçük değişikliğin” olduğu anlamını taşımaktadır (Özcan, 2008). Renk ölçüm parametre değerleri kullanılarak elde edilen renk farklılıklarının ΔL^* , Δa^* ve Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, ΔL^* değeri daha önemli bir yer tutmakta olup bu değerın pozitif olması numunenin referans numuneden daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir (Yeşil, 2010). Bununla birlikte kaplı kalsit için L^* den sonra en önemli renk parametresi olan b^* ’nin ise yükselmesi kaplı kalsitte sarılık değerinde artış olduğunu bir göstergesidir. a^* değerindeki artış ise söz konusu üründe yeşilden kırmızıya geçiş olduğunu simgelemektedir.

3.4 Aktive Oranı

Kaplanmış kalsit üreticileri ve kullanıcıları tarafından ürünlerinin kalitesi “Bardak Testi” olarak bilinen ve bir miktar kaplı kalsitin yarım bardak suya atıldıktan sonra hızlı bir şekilde belli bir süre çalkalanması sonrası suda oluşan bulanıklık ve batan miktar gözlenmek sureti ile belirlenmektedir. Akademik manada ise bu test “Aktive Oranı” olarak adlandırılmakta olup belli bir miktar (5 grama kadar) kaplı kalsit numunesi 250-300 cc suda yüksek hızda karıştırılması sonrası yüzen ve batan miktar esas alınarak aşağıda verilen Eşitlik 2 yardımı ile hesaplanmaktadır (Sheng, ve ark., 2004).

$$AO (\%) = [Mp/(Mp+Mt)]*100 \quad (2)$$

Burada, Mp: Yüzen ürün miktarı (gr) ; Mt: Batan ürün miktarı (gr)

Bu oran özellikle kaplı kalsit üreticileri ve tüketicileri tarafından ürün kalitesinin en önemli göstergesi olarak kabul edilmekte olup bu yaklaşım akademik çalışmalarda da desteklenmektedir (Wua ve Lu, 2003; Ding ve ark., 2007). Endüstride kullanılan kaplı kalsit ürünlerinin %100'e yakın bir aktive oranı değerine sahip olması istenmektedir.

3.5 Kaplama Oranı

Kaplama oranı analizi mikronize kalsit tesislerinde belirli periyotlarla kaplı kalsit ürünleri için kalite kontrol amaçlı yapılan bir testtir. Endüstriyel ölçekte mikronize kalsit ürünleri genellikle stearik asit ile kaplanması ve bu kimyasalın ortalama 383 °C buharlaşma ısısına sahip olması sebebi ile kaplanmış kalsitin nemi alındıktan sonra 400 °C de kül fırınında bir saat bekletildikten sonra kütle kaybı hesabına dayalı olarak kaplama oranı değeri hesaplanmaktadır (Eşitlik 3). Elde edilen sonuçlar kaplamada kullanılan ton başına stearik asit baz alınarak değerlendirilmektedir.

$$\text{Kaplama oranı: } [(Toplam \text{ kütle kaybı}/Numune \text{ miktarı})]x100 \quad (3)$$

Örneğin; 10 kg/ton stearik asit kullanılarak kaplanmış bir mikronize kalsit ürünün, kaplama oranının %1 civarında çıkması beklenir. Bu test TGA (Termogravimetrik analiz) analizinin tesis ölçeğinde basitleştirilmiş bir versiyonu olarak değerlendirilebilmektedir.

3.6 Yığın Yoğunluğu Analizi

Cevher hazırlamada gerek depo veya stok sahasında gerekse limanda yığının veya konsantrenin miktarının hesaplanması gerekmektedir. Malzemelerin depolanması, paketlenmesi ve taşınması gibi teknik veya ticari birçok nedenden dolayı yığın miktarının hesaplanması önemli bir konudur. Bir yığını oluşturan parça sistemlerinin yoğunluğuna “Yığın yoğunluğu” veya “Bulk yoğunluğu” denir. Yığın yoğunluğu, yığını oluşturan tanelerin parça cinsi ve boşluk oranı ile ilgilidir. Yığın yoğunluğunun hesaplanmasında gözenekliliğin yanı sıra tanelerin şekli ve boyutu da önemlidir. Aynı ağırlıkta ve özellikteki iri ve ince boyutlu iki ayrı malzemenin yığın yoğunlukları birbirlerinden farklıdır. Bu durum parça boyutundaki değişimin (artış veya azalış), parçalar arasındaki boşluk hacminde değişime neden olmasından kaynaklanır (www.cevher.itu.edu.tr).

Kalsit sektöründe mikronize boyutlara öğütülen ve kaplanan kalsitin yığın yoğunluğu sanayide Tap yoğunluk olarak adlandırılmakta olup bunun ölçülmesinde Şekil 4’ de verilen Autotap tap density tipi cihazlar tercih edilmektedir. Bu testte, ağırlığı alınmış (M) ortalama 100 cc numune dereceli bir silindire konulduktan sonra Autotap tap density tipi cihazına yerleştirilerek 1250 vuruş işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra yeni hacim (V_{son}) okunarak $g_{tap} = M/V_{son}$ formül ile tap yoğunluk (gr/cm^3) elde edilmektedir.



Şekil 4. Autotap tap density tap yoğunluk ölçer (www.quantachrome.com)

3.7 Dop ve Keten Yağ Emme Analizi

Hidrofil (su sever) karakterde olan mikronize kalsit ürünleri kaplama işlemine tabi tutulduktan sonra hidrofob (su sevmez) hale getirilirler. Bu yüzey özelliği geçişi, kalsit minerallerinde birçok değişikliği beraberinde getirmektedir. Bunlardan birisi de dop ve/veya keten yağı emme oranlarındaki azalmalardır. Bu azalma oranı kaplama kalitesinin de bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Kaplanmış kalsit ürünlerinin kaplama oranlarına dolayısı ile kaplama kalitesine bağlı olarak dop ve keten yağı emme miktarlarında %50 ve daha fazla oranlarda düşüşler kendini gösterebilmektedir.

4. Sonuçlar

Türkiye kalsit cevherleri, CaCO_3 yüzdesinin ve beyazlık derecesinin çok yüksek olması ile birlikte safsızlıklardan silis ve demir oranının çok düşük olması gibi birçok avantaja sahiptir. Ülkemizdeki kalsit tesislerinde mikronize kalsit ürünlerinin yanında kaplı kalsit ürünleri de yüksek kalite ve kapasitede üretilmektedir. Bu durum, özellikle plastik sektörü başta olmak üzere bu ürünün kullanıldığı birçok sanayi kuruluşu için önemli bir rekabet avantajı sağlamaktadır. Bu nedenle, kullanımı giderek artan ve katma değeri kapsız kalsitten yaklaşık %50 daha fazla olan kaplı kalsitin, üretim teknolojileri ve kimyasalları üzerine çalışmaların yoğunlaştırılması önem arz etmektedir.

Kaynaklar

- Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., 2004. Karıştırırmalı bilyeli değirmenler, Madencilik, 43,(4), 3-15.
- Ding H., Lu S., Deng Y., Du C.X., 2007. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties, Trans. Nonferrous Met. 318 Soc. China 17, 1100–1104.
- DPT, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Öik Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri, (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum Çalışma Grubu Raporu) 2618- ÖİK: 629, Ankara.
- Gema Elektro Plastik, 2009. Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) Dolgulu Ürünler, Basım Yeri: Yunus Matbaacılık Ltd. Sti.
- Hao, D., Shou-ci, L., Yan-Xi, D., Gao-xiang, D., 2007. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 1100-1104.
- Hesseman, R., 2002. Particle size analysis in ceramics manufacture, International Ceramics, Cilt 1, 31–34.
- Lakatos, S., Burda, C., Sinescu, C., Negrutiu, M. 2005. Shade matching of titanium porcelain,

- TMJ, Vol. 55 No.1, 74-79.
- Malgır E., 2011. Lazer kırınım yöntemiyle tane büyüklüğü dağılımının hesaplanmasında Fraunhofer ve Mie kuramı, Boyatürk, Haziran / Temmuz, Sayfa 68-71.
- McDonald's, R., 1997. Colour Physics for Industry, Society of Dyers and Colourists, ISBN 0901956708, Second Edition, England.
- McGuire, R. G.1992. Reporting Of Objective Color Measurements: HortScience, 27, 1254-1255.
- MEGEP, 2009. Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Kimya Teknolojisi Ankara, 2009
- Murray, M. R., 2002. Laser particle size determination possible for carbonate-rich lake sediments, Journal of Paleolimnology, Cilt 27, 173 – 183.
- Oliver, J. R., Blakeney, A. B., Allen, H. M., 1992. Measurement of flourcolor in color space parameters: CerealChem, 69, 546-551.
- Özcan, A., 2008, Kağıt yüzey pürüzlülüğünün L*a*b* değerleri üzerine etkisinin belirlenmesi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 14, 53-61.
- Özer M., Orhan M., 2007. Lazer kırınım yöntemiyle zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesi: genel ilkeler ve örnek hazırlama yöntemi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 22, No 2, 217-226.
- Özdemir K.S. ve Özdemir E., 2013. Delikli nano CaCO₃ üretimi, 3. Sanayi Şurası, Ankara
- Saklar S., Bayraktar İ., Öner M., 2000. İnce tane boyu analizinde kullanılan yöntemler, Madencilik, Cilt- 39, Sayı-2, Sayfa 29-47.
- Sharafudeen R., 2012. The manufacturing process parameters affecting color and brightness of TiO₂ pigment, Sharafudeen International Journal of Industrial Chemistry, 3:26
- Sheng, Y., Zhou, J., Tao, N., Yu, K., Tian, Y., Wang, Z., 2004. Influence of octadecyldi hydrogen phosphate on the formation of active super-fine calcium carbonate: Journal of Colloid and InterfaceScience, 272, 326-329.
- Şahin, N., 1999 “Endüstriyel hammadde olarak kalsit (CaCO₃) ve cevher hazırlaması”, MTA Genel Müdürlüğü Derleme Rap No:10294, Ankara.
- Toraman Ö.Y., Sönmez A.T., 2012. Mikronize öğütmede havalı ayırıcıların tasarım değişkenleri, Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 1, Sayı 2, 30-36.
- Yeşil, Y., 2010. Melanj Elyaf Karışımlarında Renk Değerlerinin Yeni Bir Algoritma Geliştirilerek Tahmin Edilmesi, Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi.
- Yurtseven, İ., Can, F., Çolak L., 1997. Toz karakterizasyonu, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, ÇNAEM, İstanbul
- Wua W., Lu S.C., 2003. Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting, Powder Technol. 137, 41–48.
- About Quantachrome Instruments, 2013
www.quantachrome.com (Erişim Tarihi: 20.11.2013)
- Ege Ay Makina, 2013.
www.egeaymakina.com (Erişim Tarihi: 20.11.2013)
- İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Parça Mekaniği Dersi Yığın Yoğunluğu Tayini Deney Föyü, 2013
www.cevher.itu.edu.tr/Belge.aspx?belgeId=5950 (Erişim Tarihi: 20.11.2013)
- Seramik Araştırma Merkezi, 2013
www.seramikarastirma.com.tr (Erişim Tarihi: 20.11.2013)
- Zhejiang Fengli Pulverization Equipment Co., Ltd., Pin Mill's Specifications, 2013.
www.topmachinebiz.com/product/208736/Pin-Mill.htm (Erişim Tarihi: 20.11.2013)